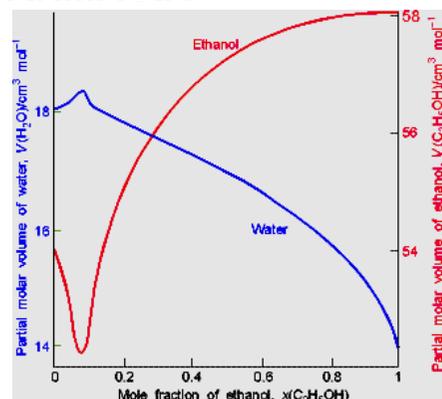




## FACOLTÀ DI FARMACIA

Termodinamica  
chimicaGrandezze molari  
parziali

C. A. Mattia 2010



## Grandezze parziali



- Dovendo considerare miscele di sostanze, abbiamo bisogno di estendere il trattamento termodinamico delle miscele.
- Per una miscela di gas ideali, avevamo definito le pressioni parziali.
  - $p_i = n_i RT/V$
- Con due gas, ad esempio, la pressione totale è'
  - $p_{\text{tot}} = p_1 + p_2 = n_1 RT/V + n_2 RT/V = (n_1 + n_2) RT/V$
- Vediamo come possiamo generalizzare.

C. A. Mattia 2009

2



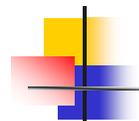
## Volumi parziali



- Trattando dei liquidi, è più comodo ragionare in termini di volumi invece che di pressioni.
- Per una miscela di gas ideali, possiamo definire i volumi parziali.
  - $V_i = n_i RT/p$  ( $p = p_{\text{tot}}$ )
- Con due gas, ad esempio, il volume totale è
  - $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 = n_1 RT/p + n_2 RT/p = (n_1 + n_2) RT/p$

C. A. Mattia 2009

3



## Quiz



- Miscelando volumi diversi di gas ideali alla stessa temperatura e pressione, il volume totale è la somma dei volumi parziali.
- Questo è vero anche miscelando due sostanze qualsiasi? I volumi si sommano?

**NO!**

Cosa succede quando aggiungete due cucchiaini di zucchero ad una tazzina di caffè?

E se aggiungete delle monetine?

C. A. Mattia 2009

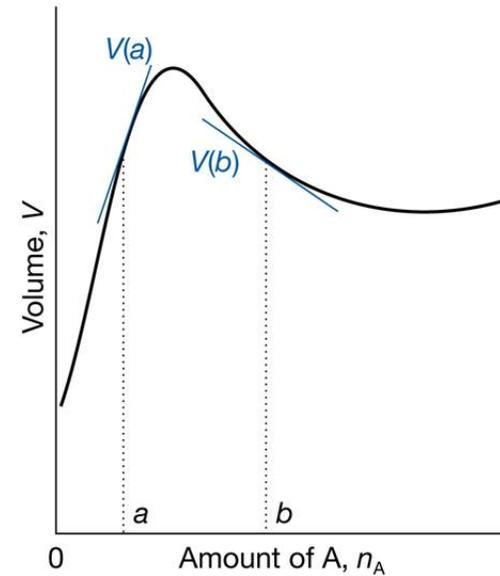
4

## Volumi parziali molari



- Immaginiamo di aggiungere 1 mole di  $\text{H}_2\text{O}$  ad un serbatoio di acqua a  $25^\circ\text{C}$ .
- Il volume aumenta di  $18\text{ cm}^3$ .
- Tuttavia, se aggiungiamo 1 mole di  $\text{H}_2\text{O}$  ad un serbatoio di etanolo, il volume aumenta di soli  $14\text{ cm}^3$ .
- La spiegazione risiede nella diversa solvatazione delle molecole.

## Volumi parziali molari



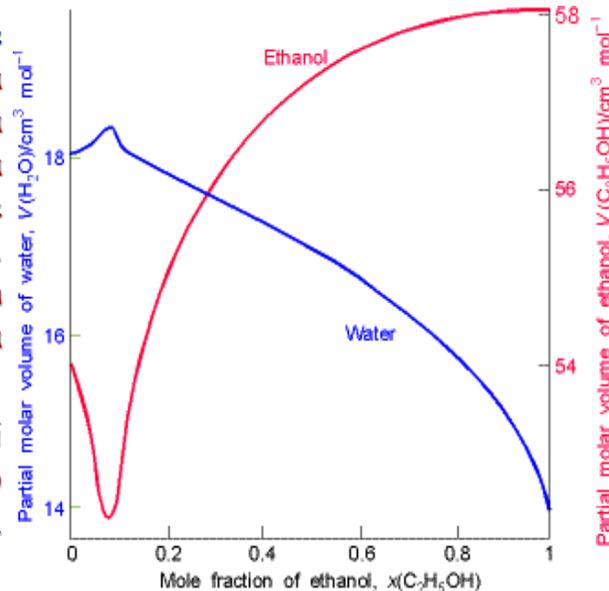
- Consideriamo solo due componenti.
- Aggiungendo una sostanza **A** ad una miscela, il **volume totale** non aumenta in modo lineare (e può anche diminuire).
- Definiamo il **volume parziale molare**:

$$V_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$

## Volumi parziali molari



- Il **volume parziale molare** di una sostanza **A** in una miscela, è la variazione di volume per mole di **A** aggiunta ad un grande volume della miscela.
- I volumi parziali molari possono essere negativi (es.  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ).

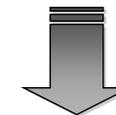


## Volumi parziali molari



- Per due componenti, tenendo costanti  $p$  e  $T$  il volume totale è funzione di  $n_A$  e  $n_B$ :  $V(n_A, n_B)$ .
- La variazione infinitesima è (a  $p$  e  $T$  costanti).

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B$$



$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$

## Volumi parziali molar

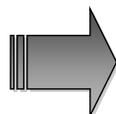


$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$

- Consideriamo una miscela di due gas ideali

$$V = n_A RT/p + n_B RT/p$$

$$V_A = RT/p \quad V_B = RT/p$$



$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

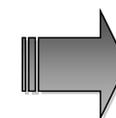
Questa relazione è vera in generale, non solo per dei gas ideali.

## Energia di Gibbs parziale molare

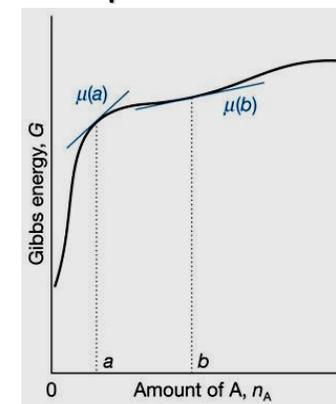


- Il concetto di grandezza molare parziale può venire esteso a tutte le funzioni termodinamiche.
- Ad esempio, definiamo il potenziale chimico in una miscela come l'energia di Gibbs parziale molare

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$



$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$



## Il potenziale chimico



- Consideriamo il numero di moli una quantità variabile.
- Il potenziale chimico  $\mu$  è definito da:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}$$

- Dato che  $G = n G_m$ , per una sostanza pura

$$\mu = \left( \frac{\partial (n G_m)}{\partial n} \right)_{T, p} = G_m$$

## Il potenziale chimico



- Per una sostanza pura  $\mu = G_m$ .
- Definiamo il potenziale chimico standard  $\mu^\circ = \mu(T, 1 \text{ bar})$ .
- Per un gas ideale possiamo scrivere

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$$

- Dove la  $p$  è il rapporto tra la pressione e la pressione unitaria (quella dello stato standard):  $p \equiv \text{pressione}/1 \text{ bar}$ .

## Potenziale chimico



- Considerando la variazione di composizione, l'energia di Gibbs è  $G(T, p, n_A, n_B, \dots)$



$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

A concentrazione fissa

A  $p$  e  $T$  costanti

Equazione fondamentale della termodinamica chimica

## Potenziale chimico



$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

- Poiché  $U = G - pV + TS$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$

$$dU = -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$



$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$



$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j}$$

## Equazione di Gibbs-Duhem



- Poniamoci a  $T$  e  $p$  costanti:  $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

- Tuttavia, in questa condizione

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad \Rightarrow \quad n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$



Il potenziale chimico dei componenti non può variare indipendentemente

Equazione di Gibbs-Duhem